

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F290/14, A61F13/53,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F290/00-290/14, A61F13/15-13/84,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2000-290370 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none)	1-20
P,A	JP 2000-281915 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 2000-63511 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims & JP 11-60729 A	1-20
A	JP 11-158266 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 10-298282 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2001 (23.10.01)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P C - 8 5 4 1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 6 4 2 8	国際出願日 (日.月.年) 2 6 . 0 7 : 0 1	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 7 . 0 0	
出願人 (氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl¹ C08F290/14, A61F13/53, A41B13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl¹ C08F290/00-290/14, A61F13/15-13/84,
A41B13/00-13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2000-290370 A (大日本インキ化学工業株式会社) 17. 10月. 2000 (17. 10. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
P, A	JP 2000-281915 A (大日本インキ化学工業株式会社) 10. 10月. 2000 (10. 10. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-63511 A (三井化学株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00), 特許請求の範囲	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務



4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 11-60729 A	
A	JP 11-158266 A (三井化学株式会社) 15. 6月. 1999 (15. 06. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 10-298282 A (株式会社日本触媒) 10. 11月. 1998 (10. 11. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

KRAUS & WEISERT

PATENT- UND RECHTSANWÄLTE
EUROPEAN PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS

THOMAS-WIMMER-RING 15 · D-80539 MÜNCHEN
TELEFON 089 / 290 60-0 · TELEFAX 089 / 290 60-111 · E-MAIL: office@kraus-weisert.de

Kraus & Weisert · Thomas-Wimmer-Ring 15 · D-80539 München

Shiga International Patent Office
Attn.: Ms. Rumi Yamada
OR Building, 3-23, Takadanobaba
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPAN

DR. WALTER KRAUS
DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT
DR. THOMAS ALBRECHT
DIPL.-ING. HANS-JÖRG BANZER
DR. INGE HIEBL
DR. HOLGER ADAM
DIPL.-ING. KLAUS SCHENKEL
DR. FERDINAND NIELSEN
RECHTSANWALT

UNSER ZEICHEN
OUR REF.

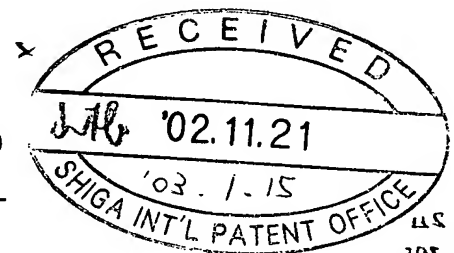
12226EP/ko

Bitte in der Antwort angeben
Please refer to in your reply

November 18, 2002

Your Ref.: OSP-11902

Re: European patent application 01 984 419.0-2109
DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.



Dear Ms. Yamada,

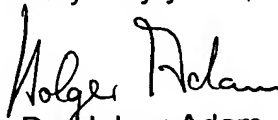
We would like to inform you that the European Patent Office has now issued the enclosed Communication dated November 15, 2002 transmitting the supplementary European search report concerning the above-referenced patent application. A copy of the search report and of the citations mentioned therein is enclosed.

The search report mentions one reference. We would like to point out that this document is categorized as "A", i.e. technological background.

Under Rule 86(2) EPC, the applicant may, of his own volition, amend the description, claims and drawings after receiving the European search report and before receipt of the first Communication from the Examining Division. If it is intended to make use of this regulation, we would appreciate receiving your instructions.

We take the liberty of enclosing our debit note for services rendered.

Very truly yours,


Dr. Holger Adam

Encl.:

copy of Communication
copy of supplementary search report
copies of citation
debit note

THIS PAGE BLANK (USPTO)



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Eur päisches
Pat ntamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Albrecht, Thomas, Dr.
Kraus & Weisert,
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

15. Nov. 2002

Patentanwälte
KRAUS & WEISERT

Datum/Date

15.11.02

Zeichen/Ref./Réf.

12226/eg

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

01984419.0-2109-JP0106428

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



Eur pean Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 01 98 4419

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	US 5 756 447 A (HALL ROBIN GIBSON) 26 May 1998 (1998-05-26) * the whole document * -----	1-20	C08F290/14 A61F13/53
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08F
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 5 November 2002	Examiner Rouault, Y
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 01 98 4419

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5756447	A	26-05-1998	AT	193053 T	15-06-2000
			AU	5827394 A	19-07-1994
			CA	2152620 A1	07-07-1994
			CN	1090598 A ,B	10-08-1994
			DE	69328688 D1	21-06-2000
			DE	69328688 T2	11-01-2001
			EP	0677096 A1	18-10-1995
			ES	2145121 T3	01-07-2000
			JP	8505173 T	04-06-1996
			MX	9400083 A1	29-07-1994
			WO	9414939 A1	07-07-1994
<hr/>					

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10239 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 290/14, A61F 13/53 Toshiya [JP/JP]; 〒591-8031 大阪府堺市百舌鳥梅北町3-114-3-602 Osaka (JP). 井手口茂樹 (IDEGUCHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒595-0026 大阪府泉大津市東雲町11-23-102 Osaka (JP). 石津秀行 (ISHIZU, Hideyuki) [JP/JP]; 〒594-0073 大阪府和泉市和気町4-23-8 Osaka (JP). 長谷川義起 (HASEGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒662-0037 兵庫県西宮市結善町2-26-503 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06428
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-228767 2000 年 7 月 28 日 (28.07.2000) JP
特願2001-92573 2001 年 3 月 28 日 (28.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中寿計 (TANAKA, Hisakazu) [JP/JP]; 〒595-0015 大阪府泉大津市二田町3-3-202 Osaka (JP). 加藤哉也 (KATO, Toshiya) [JP/JP]; 〒591-8031 大阪府堺市百舌鳥梅北町3-114-3-602 Osaka (JP). 井手口茂樹 (IDEGUCHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒595-0026 大阪府泉大津市東雲町11-23-102 Osaka (JP). 石津秀行 (ISHIZU, Hideyuki) [JP/JP]; 〒594-0073 大阪府和泉市和気町4-23-8 Osaka (JP). 長谷川義起 (HASEGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒662-0037 兵庫県西宮市結善町2-26-503 Hyogo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-ABSORBING MATERIAL AND ABSORBENT ARTICLE EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 吸水性材料及びこれを使用した吸収性物品

(57) Abstract: A water-absorbing material which comprises a copolymer of an anhydrous polycarboxylic amino acid having at least one ethylenically unsaturated double bond per molecule, a water-soluble monomer having an ethylenically unsaturated double bond, and a polysaccharide. It has a high absorbing capacity and high absorption rate in the absorption of pure water, water containing a small amount of ions, etc., and highly absorbs solutions containing a salt in a high concentration.

(57) 要約:

分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸とエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体と多糖類の共重合体からなり、純粋や低イオン水等における高い吸水倍率及び吸水速度を有し、かつ高濃度の含塩溶液に対し高い吸収性を有する。

WO 02/10239 A1

明細書

吸水性材料及びこれを使用した吸収性物品

技術分野

本発明は、新規にして有用なる吸水性材料及びこれを使用した吸収性物品に関する。さらに詳しくは、海水や塩化カルシウム潮解水溶液、血液、体液（尿、汗等）等の高濃度の含塩溶液吸収用の吸水性材料及び吸収性物品に関する。

本発明の吸水性材料は、使い捨てのおむつやパッド、生理用ナプキン等の衛生材料製品や家庭用品、止水材、土壌改良材、結露防止剤、農園芸用保水剤、水膨潤性ゴムなどの幅広い分野で利用することが可能である。

背景技術

吸水性材料としては、従来から、澱粉とアクリロニトリルのグラフト重合物の加水分解物や、架橋ポリアクリル酸の部分中和物などが知られている。またポリアミノ酸系樹脂については、ポリアスパラギン酸ポリアミンによる部分架橋物を加水分解して得られる吸水性樹脂（特開平 7-309943 号公報、特開平 9-169840 号公報）が開示されている。しかし、ポリアミノ酸系樹脂からなる吸水性樹脂は、十分なゲル強度等の吸水特性を有しない。またアクリル系樹脂からなる吸水性材料は、一般に、真水に対しては、自重の数百倍から数千倍の高い吸水能力を発揮し得るが、塩類を含む水に対する吸水能力は極めて小さい。このため、これまで、吸水性材料の開発分野では、塩類を含む水に対する吸水能力を高める試みが種々なされてきた。

塩類を含む水に対する吸水能力が高められた吸水性材料として、耐塩性が小さなイオン性の吸水性材料と耐塩性が大きな非イオン性の吸水性材料とを組合わせたような、例えば、次のような提案がなされている。

①カルボキシル基およびその塩基を有するエチレン性不飽和単量体と片末端に疎水基を有するポリオキシアルキレングリコールアリルエーテルとの共重合体からなる水膨潤性ポリマー（特開昭 62-27408 号公報）；②カルボキシル基お

よびその塩基を含有するエチレン性不飽和単量体と片末端にアルキル基を有するアルキルポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体からなる水膨潤性ポリマー（特開平３－９３８１５号公報）などである。

しかしながら、以上のような従来の吸水性材料では、吸水能力（吸水量、吸水速度など）や耐塩性などの重大な特性がある程度は改善されるものの、その効果は必ずしも充分ではなかった。

また上記の問題点を解消するために、スルホアルキル（メタ）アクリレートやアクリルアミド等の共重合体からなる吸水性材料（特開平１０－８７１７１４号公報）や、ノニオン性単量体とアクリル酸との共重合体からなる吸水性材料（特開平９－１４３２１０号公報）が提案されている。しかしながら、これらの吸水性材料は、塩類を含む水に対する吸水能力が高められるが、純水やイオン含量が低い水の吸水膨張率が却って低下したり、初期の吸水速度が遅いという欠点を有している。

さらにポリアミノ酸とポリアクリル酸系共重合体とを組み合わせた吸水性材料としては、ポリアミノ酸とポリアクリル酸塩架橋重合体を主体とする吸水性ポリマーを含む吸水剤組成物（特開平７－３１００２１号公報）が開示されている。この吸水性材料は、水に対する吸水能力が発揮されず、表面架橋剤を用いて吸水性樹脂の表面を架橋してもゲル強度の向上もみられなかった。

本発明の目的は、純水や低イオン水等の吸水倍率、吸水速度を損なうことなく、海水や塩化カルシウム潮解水溶液、血液、体液（尿、汗）等の高濃度の含塩溶液に対しても、優れた吸水性（吸水倍率、吸水速度等）を有する吸水性材料を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上述の課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、分子内に少なくとも１つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（Ａ）と、エチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（Ｂ）との共重合体からなる吸水性材料が、高濃度の含塩塩類を含む水に対して、高い吸水能力を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）と、エチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）との共重合体からなる吸水性材料を提供するものである。

また本発明は、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）と、エチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）と多糖類（C）との共重合体からなる吸水性材料を提供するものである。

さらに本発明は、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、吸収性材料と繊維材料とを含む吸収体を配置してなる吸収性物品において、前記吸水性材料が分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）とエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）との共重合体からなる吸水性材料であることを特徴とする吸収性物品を提供するものである。

また本発明は、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、吸収性材料と繊維材料とを含む吸収体を配置してなる吸収性物品において、前記吸水性材料が分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）とエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）と多糖類（C）との共重合体からなる吸水性材料であることを特徴とする吸収性物品を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の吸水性材料について詳細に説明する。

まず、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）（以下重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）という）及びエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）（以下水溶性重合性単量体（B）という）との共重合体からなる吸水性材料について説明する。

重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）としては、例えば分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さない無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）（以下無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）という）に、分子内にエチレン性不飽和二重結合及び無水ポリ酸性アミノ酸と反応性のある官能基を有する化合物（A-2）（以下重合性化合物（A

ー２）という）とを反応させて製造されるもの、或いは 無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸などとアンモニアを加熱し、縮重合反応させることにより製造されるもの等が挙げられる。

無水ポリ酸性アミノ酸（Ａ－１）としては、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸の無水物等が挙げられる。これらのうち、工業的入手のし易さの点で、ポリアスパラギン酸の無水物であるポリコハク酸イミドであることが好ましい。これらの化合物は線状構造を有するものであっても、分岐状構造を有するものであっても構わない。

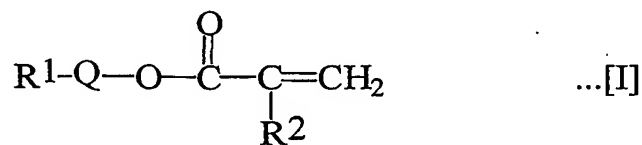
更に、無水ポリ酸性アミノ酸（Ａ－１）の基本骨格中に、グルタミン酸、アスパラギン酸以外のアミノ酸単位を含んでいてもよい。

グルタミン酸、アスパラギン酸以外のアミノ酸単位としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、オルニチン、システイン、シスチン、メチオニン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン等の脂肪族 α -アミノ酸、チロシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジン等の芳香族 α -アミノ酸、これら α -アミノ酸の側鎖官能基が置換されたもの、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸等のアミノカルボン酸、グリシル-グリシン、アスパルチル-フェニルアラニン等のジペプチド（二量体）、グルタチオン等のトリペプチド（三量体）等のアミノ酸の単位が挙げられる。これらのアミノ酸は光学活性体（Ｌ体、Ｄ体）でも、ラセミ体でもよい。また、これらのアミノ酸単位は、グルタミン酸、アスパラギン酸と結合しランダム共重合体として存在していても、ブロック共重合体として存在していてもよい。

上記無水ポリ酸性アミノ酸（Ａ－１）の製造方法については、特に限定されない。製造方法としては、例えば、①Ｄ／Ｌ-アスパラギン酸を加熱脱水縮合することにより製造する方法、②Ｄ／Ｌ-アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下に加熱脱水縮合することにより製造する方法、③適当な溶媒中でＤ／Ｌ-アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下加熱脱水縮合することにより製造する方法、④無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸などとアンモニアを加熱反応させマレイミド、もしくはマレアミド酸を経て製造する方法、⑤無水マレイン酸、フマル酸、

リンゴ酸などとアンモニアを加熱反応させて、マレイミド、もしくはマレアミド酸を生産し、燐酸などの触媒の存在下で製造する方法等が挙げられる。本発明の吸水性材料は、いずれの方法で得られた無水ポリ酸性アミノ酸をも使用することができる。

重合性化合物(A-2)は、特に限定されないが、反応性の点で下記一般式[I]で表される化合物であることが好ましい。



(但し、R¹はアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イミノ基、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基、Qは炭素原子数1～10のアルキレン基、R²は水素または炭素原子数が1～4のアルキル基である)

上記の一般式[I]で表される化合物の例としては、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-イソシアナトメチルアクリレート等が挙げられる。

無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)と、重合性化合物(A-2)とを反応させる方法は、①粉体状の無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)に重合性化合物(A-2)を直接添加し混合する方法；②無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)を予めジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性有機溶媒に溶解し、重合性化合物(A-2)を添加混合する方法；③無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)を予めシクロヘキサン、ヘプタン、メタノール、アセトン等の無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)が不溶の溶媒中に分散させ、この分散液中に重合性化合物(A-2)を添加し混合する方法；④無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)にアルカリ水溶液を添加することにより該無水ポリ酸性アミノ酸(A-1)を加

水分解し、得られた水溶液に重合性化合物（A-2）を添加し混合する方法などが挙げられる。

重合性化合物（A-2）の無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）に対する使用量は、無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）1モルに対し、0.8～3.0モルの範囲が好ましく、更に、0.9～2.0モルの範囲が特に好ましい。重合性化合物（A-2）の無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）に対する使用量が、0.8～3.0モルの範囲内であれば、未反応物の量を減少することができ、また副反応による不溶性物質の生成や着色などを防止することができ、製品に悪影響を及ぼす要因を抑制することが可能である。

重合性化合物（A-2）の使用量が、かかる範囲であれば、未反応物の量を減少することができ、副反応である架橋反応に伴う不溶性物質の生成や着色など、製品の品質に悪影響を及ぼす要因を抑制することができる。

無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）と重合性化合物（A-2）との反応条件は、特に限定されないが、20～150℃の温度範囲で行われることが好ましい。また、反応時間は、2時間以内にて行われることが好ましい。

上述のようにして得られ、本発明で使用される重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）の分子量は、重量平均分子量（以下M_wという）で500以上であることが好ましく、更に、1000以上であることが特に好ましい。M_wで500以上であれば、本発明の目的であるところの、塩類を含む水に対する吸水性が十分に高められた吸水性材料を得ることができる。

無水ポリ酸性アミノ酸（A）は、その一部又は全部が加水分解されたものが好ましい。加水分解を行うことにより、塩類を含む水に対する吸水性を高めるものと推定される酸性アミノ酸残基を生成させるためである。加水分解の方法は、後記のとおりである。

本発明で使用される水溶性重合性単量体（B）としては、例えば、（メタ）アクリル酸及び／又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等のイオン性モノマー；（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の非イオン性モノマー；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、

ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル等の不飽和ジカルボン酸とアルコールとのモノエステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-スルホブチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基含有化合物又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等のエチレン性不飽和二重結合、並びにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を有する水溶性重合性単量体等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

上記（メタ）アクリル酸、スルホン酸のアルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられるが、得られる重合体の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面から、ナトリウム塩、又はカリウム塩が好ましい。

なお、ここで「（メタ）アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。これらの水溶性重合性単量体の中で、吸水性の点で（メタ）アクリル酸及び／又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、（メタ）アクリルアミドが好ましい。

またこれらの水溶性重合性単量体のうち、吸水性、並びに純水やイオン含量の低い水の吸水倍率及び初期の吸水速度が低下しないという点で、エチレン性不飽和二重結合、並びにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を有する水溶性単量体（以下スルホン酸基含有重合性単量体という）を使用することが好ましい。

水溶性重合性単量体（B）のほか、本発明の吸水性材料を構成する共重合体の吸水性能を損なわない限り、その他のエチレン性不飽和二重結合を有する疎水性

単量体を用いることもできる。

その他のエチレン性不飽和二重結合を有する疎水性単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートの如き、各種のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*s*o*-ブチルメタクリレート、*t*er*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートの如き、各種のメタクリル酸エステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジオクチルの如き、各種の不飽和ジカルボン酸とアルコールとのジエステル類等が挙げられる。これらの疎水性単量体を1種又は2種以上使用することができる。

水溶性重合性単量体（B）の使用量は、重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）に対する重量比〔水溶性重合性単量体（B）／重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）〕で、通常0.1／1～100／1、好ましくは1／1～50／1である。水溶性重合性単量体（B）の使用量が、かかる範囲であれば、塩類を含む水に対し、優れた吸水性を有する吸水性材料を得ることができる。

本発明の吸水性材料の共重合体は、共重合体の強度を高めるため、架橋構造を導入したゲル粒子であることが好ましい。共重合体中に架橋構造が多くなると共重合体の強度を高めることが可能になり、一方架橋構造を少なくすると吸水能を高めることが可能になることから、架橋構造を適宜制御することによって、共重合体のゲル強度と吸水能の調整を行うことができる。

本発明の吸水性材料のゲル強度は、目的とする吸水能が得られる数値を限度として、0.1 g／cm²以上であることが好ましい。このゲル強度は後述する「ゲル強度の測定方法」より測定した数値によるものである。

ゲル粒子を製造する方法は、1)本発明の吸水性材料に用いる共重合体に電子線、放射線などを活性エネルギー線を照射する方法、2)架橋剤を使用する方法等が挙げられる。

架橋剤は、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する架橋性単量体、

少なくとも2つの反応性基を有する架橋性単量体、及びこれら以外の架橋剤が挙げられる。

少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する架橋性単量体の例としては、エチレン性不飽和二重結合を2つ以上有するモノマーであれば、基本的にはすべてのモノマーを用いることが可能であり、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

少なくとも2つの反応性基を有する架橋性単量体の例としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシ

ウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表 2 A 族、3 B 族、8 族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の多価金属化合物等が挙げられる。

上記の化合物は、反応性を考慮した上で、これらの化合物の 1 種または 2 種以上を用いることができる。

上記の少なくとも 2 つのエチレン性不飽和二重結合を有する架橋性単量体、もしくは少なくとも 2 つの反応性基を有する架橋性単量体の使用量は、前記の水溶性重合性単量体 (B) に対して、0.005 ~ 2 モル%、より好ましくは 0.01 ~ 1 モル% である。0.005 ~ 2 モル% の範囲内であれば、吸水性とゲル強度とのバランスのとれた吸水性材料を得ることができる。

架橋剤としては、例えば、ジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、ポリアミン化合物、およびイソシアネート化合物等が挙げられる。

ジグリシジルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル等が挙げられる。ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が挙げられる。ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルポリアミン等の鎖状脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン-3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサンプロ[5,5]ウンデカン等の環状脂肪族ポリアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ダイマー酸と脂肪族ポリアミンとから得られるポリアミド類、及びリジン等の塩基性アミノ酸等が挙げられる。

イソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、フェレンジイソシアネート(PDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、トリジンジイソシアネート(TODI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフォロンジイソシアネート(I

PDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、リジンジイソシアネート(LDI)、テトラメチレンキシレンジイソシアネート(TM XD I)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、ウンデカントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、ビスクロヘプタントリイソシアネート、およびそれらのウレタン変性体、アロファネート変性体、ビューレット変性体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体、ブロックイソシアネート、それらの混合物等が挙げられる。これらは単独、もしくは2種以上を混合して用いてもよい。

上記の架橋剤は、吸水性材料の吸水特性を落とすことのない範囲で用いられることが好ましく、通常、無水ポリ酸性アミノ酸のイミド環に対して0.1~60モル%、好ましくは、1~50モル%である。

架橋性単量体は、重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)と水溶性重合性単量体(B)との反応の際に用いられる。また架橋剤は、重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)と水溶性重合性単量体(B)との反応の際、もしくは反応後に、添加されることが好ましい。

次に本発明の重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)と水溶性重合性単量体(B)と多糖類(C)との共重合体からなる吸水性材料について説明する。

本発明の吸水性材料を構成する共重合体は、多糖類(C)を共重合成分として用いることにより、非イオン性の度合いの高い部分が導入され、塩類を含む水に対する吸水性を一層高めることができる。

多糖類(C)を重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)及び水溶性重合性単量体(B)に共重合させる方法としては、例えば1)多糖類をアゾ系触媒の存在下に開環させ、水酸基が結合している炭素原子を活性化させると同時に、この炭素原子に不飽和二重結合をグラフト共重合させる方法、2)重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)および/または水溶性重合性単量体(B)と多糖類のそれぞれの官能基と反応しうる架橋剤を用いる方法がある。本発明の吸水性材料の共重合体はいずれの方法で得られたものでも使用することができる。

多糖類(C)としては、例えばデンプン、セルロース、アルギン酸等が挙げら

れる。

デンプンとしては、一般に、天然または植物起源のアミロースおよび／またはアミロペンチンよりなるデンプンやデンプン含有物及びそれらの変性体の全てを包含する。例えば、馬鈴薯澱粉、玉蜀黍澱粉、小麦澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉、ワキシークونس、ハイアマロースコンス、小麦粉、米粉等が挙げられる。また、変性澱粉としては、澱粉にモノマー、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、オレフィン、スチレン等をグラフト共重合されたものや、脂肪酸を反応させたもの、その他、これらをデキストリン化、酸化、酸処理、アルファー化処理、エーテル化、エステル化、架橋化したものも用いることができる。また、この他に、水分を含む澱粉をそのガラス転移点温度及び融解温度より高い温度に加熱した構造変性澱粉（欧州公開特許第327505号公報に記載）が包含される。さらに、グアーガム、キチン、キトサン、セルロース、アルギン酸、寒天等の多糖類も使用することができる。

セルロースとしては、例えば、木材、葉、茎、ジン皮、種子毛などから得られるセルロース；アルキルエーテル化セルロース、有機酸エステル化セルロース、カルボキシメチル化セルロース、酸化セルロース、ヒドロキシアルキルエーテル化セルロースなどの加工セルロースが挙げられる。

多糖類（C）の使用量は、重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）に対する重量比〔多糖類（C）／重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）〕で、通常10／1以下であり、5／1以下であることが好ましい。多糖類（C）を前記範囲で用いることにより、吸水性材料の非イオン性であることの効果が得られる。

また上記の吸水性材料と同様、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する単量体もしくは少なくとも2つの反応性基を有する架橋性単量体、硬化剤を共重合体の単量体成分として用いることができる。

次ぎに本発明の吸水性材料を構成する共重合体の製造方法について説明する。

共重合体の製法は、既知の方法により行うことができる。即ち、①重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）と水溶性重合性単量体（B）とを、反応器に最初から一括して仕込んで混合し、反応させる方法、②いずれか一方の反応を先に開始しておき、次いで他方を滴下する方式など、いずれの方式も採用でき、本発明では特

に限定されない。

多糖類（C）は、反応前に予め系内で溶解、もしくは膨潤分散させておくことが、均一に反応させるという点で好ましい。

重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）と水溶性重合性単量体（B）とを反応させるには、放射線、電子線、紫外線等を照射することにより重合させる方法を探ることもできるが、工業的にはラジカル重合開始剤を用いた重合法が好ましい。ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物；過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロキシパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）ハイドロクロライド等のアゾ化合物；及びレドックス触媒（アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物等の酸化剤の組み合わせよりなるもの）等が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

ラジカル重合開始剤の使用量は、水溶性重合性単量体（B）と架橋剤の合計量に対して、通常、0.0001～5重量%、好ましくは0.0005～1重量%である。

また、重合反応に際しては、ポリアクリル酸若しくはその塩、ポリアクリル酸若しくはその塩、又はこれらの架橋体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性高分子；次亜リン酸又はその塩、長鎖アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤；界面活性剤；炭酸塩、ドライアイス、アゾ化合物等の発泡剤等を添加することができる。

重合反応は、水溶液中でも、溶剤中でも、また懸濁液中で行ってもよく、特に制限されない。

水溶液中で重合反応を行う場合では、上記のとおり、重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）を、予め加水分解してから行うことが好ましい。

この時の加水分解反応は、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化

合物の水溶液を加えて、反応温度が通常0～100℃、好ましくは20～50℃の範囲の条件下で行われる。またこの場合の反応時間は特に限定されないが、通常20時間以内、好ましくは10時間以内、特に好ましくは生産効率の点で2時間以内反応させることにより行われる。

アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物としては、その水酸化物または炭酸塩が代表的なものとして挙げられ、例示すれば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。一般的には、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの0.1～40重量%水溶液を用いる。その際に加えるアルカリ化合物の量は、イミド環基1モルに対して、0.4～1モルに相当する量を用いることが好ましい。

また溶剤中で重合反応を行う場合、溶剤に溶解して行うことができる。溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。

また、懸濁液中で重合反応を行う場合は、逆相懸濁重合法を用いることができる。

以下逆相懸濁重合法について詳細に説明する。

逆相懸濁重合法は、①重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）と水溶性重合性単量体（B）との混合水溶液を油中水型（以下W/O型という）界面活性剤の存在する疎水性溶媒中、架橋剤の存在下に、水溶性のラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合を行う方法；②水溶性重合性単量体（B）をW/O型界面活性剤の存在する疎水性溶媒中、架橋剤の存在下に、水溶性のラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合を開始した後、重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）の水溶液を滴下してさらに逆相懸濁重合を行う方法；③水溶性重合性単量体（B）の水溶液をW/O型界面活性剤の存在する疎水性溶媒中、架橋剤の存在下に、水溶性のラジカル重合開始剤を用いて第1段目の逆相懸濁重合を行い、次いで重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）と水溶性重合性単量体（B）との混合水溶液を添加して、さらに逆相懸濁重合を行う方法などが挙げられる。本発明の吸水性材料を構成する共重

合体は、上記のいずれの逆相懸濁重合法をも用いることができる。

この逆相懸濁重合法は、界面活性剤を用いることにより、容易に粉碎可能なビーズ状の吸水性材料が得られるという点で、好ましい方法である。

次に水溶性重合性単量体(B)としてスルホン酸基含有重合性単量体を用い、逆相懸濁重合法で共重合体を製造する具体的な方法について述べる。

すなわち予め中和されたスルホン酸基含有重合性単量体、及びその他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体を含む水溶液に、架橋剤、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じてチオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類等の水溶性連鎖移動剤を添加溶解したスルホン酸基含有重合性単量体(B)の水溶液を調製し、この水溶液中に、窒素等の不活性ガスを導入し、脱気する。一方、重合装置内では、界面活性剤を疎水性溶媒中に入れ、必要ならば若干加温し溶解せしめ、該装置内に窒素ガスを導入し、脱気を行う。この中に上記のスルホン酸基含有重合性単量体の水溶液を注入し、攪拌下、昇温を開始する。昇温中、水溶液は微細な液滴となって、疎水性溶媒中に分散しながら懸濁する。昇温とともにやがて発熱が起こり、重合が開始する。

この際、重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)の添加方法としては、特に制限はないが、予め加水分解した重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)の水溶液を、①スルホン酸基含有重合性単量体(B)の水溶液と予め混合することにより行う方法、②スルホン酸基含有重合性単量体(B)の水溶液と同時に注入する方法、③昇温時に注入する方法、④発熱が起こり重合が開始した後で注入する方法等が挙げられるが、系の安定性がより保持できる点で④の方法が好ましい。

発熱が起こり重合が開始した後で重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)の水溶液を添加する場合、そのまま添加してよい。

また重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)の添加量により、重合体粒子同士が凝集を起こすなどの重合安定性に問題が生じる場合があることから、界面活性剤を溶解せしめた不活性溶媒を重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)の水溶液に加え、攪拌し、重合性無水ポリ酸性アミノ酸(A)を不活性溶媒中に分散させた後に、この分散液を重合液に添加する方が好ましい。

発熱後に注入する時期は、特に限定しないが、発熱直後から3時間経過後まで

の間が好ましく、発熱直後から2時間後までの間が特に好ましい。この時期に注入を行うことにより重合性無水ポリ酸性アミノ酸（A）の水溶液が分離することなく、反応系中で形成されつつある共重合体の粒子内に取り込まれることができるので好ましい。

また重合が開始した後、発熱の状態によっては、適宜冷却を行う。重合反応温度は、60～100℃が好ましく、60～80℃が特に好ましい。

また反応時の反応装置の攪拌翼の回転数は、用いる攪拌翼の種類、重合反応槽の大きさによってその絶対値が異なってくるので、一義的に示すことはできないが、重合安定性の点で、50～500rpmの範囲が好ましい。

以上のような懸濁重合反応により、通常、平均粒子径が10～300μmの粒子を含むスラリー混合物（含水ゲル粒子／過剰の界面活性剤／疎水性溶媒）が得られる。

上記スラリー混合物は、公知の手法により直接脱水するか或いは疎水性溶媒と共沸脱水し、必要に応じ表面処理等を行い、乾燥し、さらに分級などの諸工程を経て共重合体粒子となる。

本発明で用いられるW／O型界面活性剤は、疎水性溶媒に可溶であるか又は親和性を有し、基本的にW／O型乳化系を形成しうるものであればいずれのものも使用することができる。

このような性質を有する界面活性剤は、一般的にはHLB値が1～9であり、好ましくは2～7未満の非イオン系又はアニオン系界面活性剤である。界面活性剤の具体例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 α -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体又はその誘導体、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。

これらの界面活性剤の使用量は、疎水性溶媒に対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～1重量%である。

また、疎水性溶媒は、基本的に水に難溶性で、重合反応に不活性であれば、いかなるものも使用できる。その一例を挙げれば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環状炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらのうち、べとつきがない吸収性材料が得られる点で、特に好ましい溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンなどを挙げることができる。

これら疎水性溶媒の使用量は、上記の逆相懸濁重合法③の方法における第1段目の反応に使用される水溶性重合性単量体(B)の水溶液に対して、通常、0.5~10重量倍が使用される。

反応操作は大気中で行ってもよいが、副反応を抑えるためには、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、反応圧力は、特に限定されないが、減圧あるいは常圧であることが好ましく、減圧下で行うことが特に好ましい。具体的には、10Pa~1.013×10⁵Paの範囲であることが好ましい。

また、反応時間は、特に限定されないが、通常は100時間以内、好ましくは50時間以内、より好ましくは20時間以内である。

反応装置を用いて本発明の吸水性材料に用いられる共重合体を製造する方法としては、従来公知の反応装置を用いた製造方法を挙げることができ、例示すれば、①双腕型ニーダー中で、必要に応じ攪拌しながら重合する方法、②容器中で注塑重合する方法、③駆動するベルト上に連続的に供給し静置重合する方法などが挙げられるが、本発明の吸水性材料は、これらの装置を用いた製造方法に限らず、製造することができる。

水溶性重合性単量体(B)は、吸水特性の最適化を行うという意味で、反応前、または反応後に、水溶性重合性単量体(B)中の酸基の約5~100モル%、好ましくは65~80モル%がアルカリ化合物で中和されることが好ましい。

ここで使用するアルカリ化合物としては、アルカリ金属化合物若しくはアルカリ土類金属化合物の水酸化物又は炭酸塩が好ましい。これらの化合物を例示すれば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネ

シウム、炭酸カルシウム等を挙げることができる。

本発明の吸水性材料は、共重合体の共重合反応の方法により異なるが、例えば、水溶液での反応の場合、反応後に共重合体からなる含水ゲル粒子の細粒化を行った後、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面架橋処理工程、分級工程という一連の工程を経て、製造することができる。

以上の工程で得られる含水ゲル粒子を乾燥するためには、表面積を増やして、乾燥効率を上げるため所定の粒子径にまで細粒化することが望ましい。含水ゲル粒子の細粒化は、例えば、双腕型ニーダー等により攪拌しながら重合すると同時に行ったり、重合後の含水ゲル粒子をミートチョッパー等を用いてダイスから押出すことにより行うことができる。また、含水ゲル粒子をカッティングミル等により細粒化することも可能である。細粒化されたゲル粒子の粒子径は、乾燥機的能力等により適宜調整することができるが、一般には、平均粒子径が0.1～1.0 mmの範囲が好ましい。平均粒子径が0.1 mmに満たないと、吸水性材料の物性が低下する恐れがある。また平均粒子径が1.0 mmを越えると、乾燥されにくくなり、好ましくない。

共重合体からなる含水ゲル粒子の細粒化時に、平均粒子径が1.0 mmを越える粗粒子ゲルや0.1 mm未満の微細粒子ゲルが生成する可能性がある。これら粗粒子ゲルや微細粒子ゲルは、分級して回収し、例えば、水溶性重合性単量体(B)水溶液や重合後のゲル粒子に添加し、再使用することもできる。

細粒化工程で細粒化されたゲル粒子は、次の乾燥工程で乾燥される。乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥機、気流乾燥機、流動層乾燥機、ドラムドライヤー、マイクロ波乾燥機、遠赤外線乾燥機、減圧乾燥機等を適宜用いることができる。

上記の乾燥工程で得られた含水ゲル粒子は、次の粉碎・分級工程で吸水性材料の用途に応じて、所定の粒度にまで粉碎され、分級される。例えば、おむつやナプキン等に用いる場合には1 mm以下、好ましくは0.85 mm以下に分級される。又、この場合、おむつやナプキンを製造する際の作業環境を改善したり、おむつやナプキン中で吸水性能を十分に発揮させるためには、粒子径が105 μ m以下の微粉、好ましくは212 μ m以下の微粉、より好ましくは300 μ m以下の微粉を分級により、取り除くことが好ましい。上記の粉碎・分級工程で回収さ

れる微粉は、例えば、単量体水溶液や重合工程、乾燥工程で添加され、再使用することができる。

本発明の吸水性材料は、吸水性材料を構成する共重合体の有する官能基と反応し得る官能基を2個以上有する表面架橋剤を用いて、その表面近傍を架橋させることができる。

具体的には、本発明の吸水性材料に表面架橋剤を混合した後、更に加熱処理を行うことにより、吸水性材料の表面近傍を架橋させる。

表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカ

ップリング剤；1，3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4，5-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4，4-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、1，3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，6-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、1，3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの表面架橋剤のうち、反応性及び安全性の点で多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およびアルキレンカーボネート化合物が好ましい。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

吸水性材料に対する表面架橋剤の使用量は、吸水性材料および表面架橋剤との組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の共重合体100重量部に対して、通常は、0.01～10重量部の範囲内、より好ましくは0.05～3重量部の範囲内とすればよい。かかる範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性を、更に一層向上させることが出来る。

吸水性材料と表面架橋剤とを混合する際に、水を用いることが好ましい。使用する水の量は、吸水性材料の種類、粒度、含水率により異なるが、吸水性材料の固形分100重量部に対して、通常、0.5～10重量部、好ましくは0.5～3重量部であれば、表面近傍に十分な厚みの架橋層を形成することができる。

また、吸水性材料と表面架橋剤とを混合する際に、親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類が挙げられる。

親水性有機溶媒の量は、吸水性材料の種類や粒度によって異なるが、通常吸水

性材料 100 重量部に対して、0.001～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部の範囲である。

表面架橋剤と吸水性材料との混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするために、大きな混合力を生み出せることが必要である。混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V 字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

加熱処理を行う場合の温度は、80～300℃の範囲が好ましく、かかる温度範囲内であれば、より均一な架橋を達成でき、可溶性成分の溶出量の低減や加圧下での吸水特性に優れた吸水性材料を得ることができる。

加熱処理装置としては、公知の乾燥機または加熱炉を用いることができる。具体的には、例えば溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、減圧乾燥機等が挙げられる。

本発明の吸水性材料は、純水、塩類を含む水に対する吸水性、特に塩類を含む水に対する吸水性に優れている。

吸水性能は、日本工業規格に規定されている高吸水性材料の吸水量試験方法(JIS K-7223)によるティーバック法による吸水量の試験により測定が可能である。ティーバック法で評価した場合、本発明の吸水性材料は、イオン交換水に対し 20 倍以上、生理食塩水(0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液)に対して 5 倍以上の吸水能を有する。

本発明の吸水性材料は、従来から知られている全ての用途に適用可能である。例えば、オムツや生理用品などの衛生用品等の衛生分野、バップ剤用途などの医療分野、廃泥ゲル化剤などの土木・建築分野、食品分野、工業分野、土壌改質剤、および保水剤などの農業・園芸分野など、多様な分野に利用可能であり、極めて利用価値が高い。その他の用途として、吸水性材料にゴムを配合した水膨潤性ゴムが挙げられる。

次に本発明の吸収性物品について説明する。

本発明の吸収性物品を構成する液体透過性シートとは、水性の液体を透過する

性質を備えた材料から形成されているシートを意味し、例えば不織布、織布、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリアミド等の材料からなる合成フィルム等が挙げられる。

また本発明の吸収性物品を構成する液体不透過性シートとは、水性の液体を透過しない性質を備えたシートを意味し、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、ポリ塩化ビニル等の材料からなる合成フィルム、これらの合成樹脂と不織布又は織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。この液体不透過性シートは、水蒸気を透過する性質を備えていてもよい。

また本発明の吸収性物品を構成する吸水性材料は、上記の吸水性材料を使用することができる。

本発明の吸収性物品を構成する繊維材料としては、疎水性の繊維材料、親水性の繊維材料が挙げられるが、親水性の繊維材料が被吸収液との親和性に優れる点で好ましい。親水性の繊維材料としては、例えば木材から得られるメカニカルパルプ、セミケミカルパルプ等のセルロース繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維、熱可塑性樹脂を親水化した繊維材料等が挙げられる。また形状については、繊維状のもの、あるいはティッシュペーパーやパルプマットのようにシート状に成形したもの等が挙げられる。

本発明の吸収性物品は、上記吸水性材料と上記繊維材料とを含む吸収体を、上記の液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に配置してなるものであり、吸収体が内部に保持された構造をしている。吸収性物品の具体的な製法としては、上記吸収体を液体透過性シートと液体不透過性シートとの間にサンドイッチ状に挟み、該液体透過性シートと該液体不透過性シートとの外縁部をホットメルト系接着剤等の接着剤やヒートシール等の接着手段により接合する方法が挙げられる。

吸水性材料と繊維材料とを含む吸収体の製法としては、特に限定されないが、
1) 繊維材料をシート状に成形し、このシートで吸水性材料を包む方法、2) 多層の繊維シートに吸水性材料を散布し、この多層シートを成形する方法、3) 繊維材料と吸水性材料とを混合し、これをシート状に成形する方法等が挙げられる。

本発明の吸収性物品は、幼児用、大人用、あるいは失禁者用の使い捨ておむつ、又は生理用ナプキン等に用いられる。これらの用途のうち、尿や体液の吸収性、

尿漏れ防止効果に優れるため、排泄量が多くて尿との接触時間の長いことにより、吸水性材料の膨潤ゲルの劣化がより顕著である大人用などの失禁者用の使い捨ておむつにおいて、特に有用である。

実施例

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下部および％は、特に断りがない限り、全て重量基準であるものとする。なお、本発明の樹脂の諸特性は、以下の評価方法で測定した。

[吸水倍率の測定方法]

本発明の実施例で得られた樹脂の吸水能は、日本工業規格、JIS K-7223に記載されている高吸水性材料の吸水量試験方法に基づき行った。すなわち、乾燥樹脂0.20g（0.9％塩化ナトリウム水溶液に対しては1.00g）を255メッシュのナイロンシャー製のティーバッグ（200mm×100mm）に入れ、1000mlのイオン交換水、または0.9％塩化ナトリウム水溶液に浸漬して該樹脂を一定時間膨潤させた後、ティーバッグを引き上げて10分間水切りを行い、重量を測定した。同様の操作をティーバッグのみで行った場合の重量をブランクとして測定を行った。吸水倍率 $W(g/g)$ は、試料の質量 $a(g)$ 、試料を入れたティーバッグを所定時間浸漬し、水切り後の質量 $b(g)$ 、試料を入れないティーバッグを所定時間浸漬し、水切り後の質量の平均値 $c(g)$ から、次式に従って算出した。

$$W = \frac{b_{60\min} - c - a}{a}$$

[吸水速度の測定方法]

1000mlのガラス製ビーカー内の0.9％塩化ナトリウム水溶液50g中で、スターラーチップ（攪拌子）を毎分約600回転で回転させ、試料2gをビーカーの内壁に沿うように入れた。次いで樹脂を加え、この樹脂が吸水し膨張することにより、スターラーチップの回転が停止するまでの時間（秒）を吸水速度とした。

[ゲル強度の測定方法]

架橋樹脂1.0gに純水100gを吸水させ（100倍吸水）、吸水後の樹脂に

おもりを重ねていき、最初に乗せたおもりが樹脂中に入り込む時点の、単位面積当たりのおもりの総重量 (g/cm^2) をゲル強度とした。

[合成例 1]

2 L のナスフラスコに L-アスパラギン酸 100 g、および 85% 磷酸 50 g を仕込み、エバポレーターを用い、浴温 200°C のオイルバス中で、減圧下に、4 時間反応させた。得られた生成物 25 g を水およびメタノールで数回洗浄し、ポリコハク酸イミドを得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（以下 GPC という）で測定した結果、このポリコハク酸イミドの Mw は 2 万であった。

[合成例 2]

攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 1 L の 4 口フラスコに、無水マレイン酸 96 g、イオン交換水 50 g を加え、55°C に加温し無水マレイン酸を溶解させた後、一旦冷却し無水マレイン酸のスラリーを得た。次いで、再び系内を加温し、55°C になった時点で 28% アンモニア水 60.8 g を添加した。その後、系内を 80°C に加温し、3 時間反応させた後、得られた水溶液を乾燥し反応中間体を得た。2 L のナスフラスコに反応中間体 100 g および 85% 磷酸 10 g を仕込み、エバポレーターを用い、浴温 200°C のオイルバスで、減圧下に、4 時間反応させた。得られた生成物を水およびメタノールで数回洗浄し、ポリコハク酸イミドを得た。このポリコハク酸イミドの Mw を GPC で測定した結果、3,000 であった。

[実施例 1]

攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 口フラスコに、合成例 1 で得たポリコハク酸イミド 10 g、および N, N-ジメチルホルムアミド（以下 DMF という）20 g を仕込み、約 60°C で溶解させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 0.5 g を加えたところ、発熱が起こった。その後、反応を 30 分継続した後、水酸化ナトリウム 3.3 g を溶解した水溶液 150 g を加え、ポリコハク酸イミドの加水分解を行った。系内の温度を約 35°C に冷却した後、アルスター B (α 化デンプン、日本食品化工株式会社製、以下同社製) 1 g、アクリル酸 25 g、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート 0.25 g を仕込んだ。次いで、系内を窒素置換した後、2、

2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド7.5mg、アスコルビン酸5mg、過酸化水素（35%）水溶液57mgをそれぞれイオン交換水1gに溶解させ、この順番で上記の水溶液に添加し反応を開始し、約60℃で3時間保った（以下①第一工程という）。ヘキサメチレンジアミン2.4gをイオン交換水20gに溶解させ、上記水溶液に添加し反応させた後、水酸化ナトリウム10.4gをイオン交換水30gに溶解させ添加し、アクリル酸に由来するカルボキシル基を中和した（以下①第三工程という）。得られたゲル状物を真空乾燥機にて、110℃で乾燥させた後、得られた乾燥固形物を粉碎し、本発明の吸水性材料を得た。得られた吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。

[実施例2]

実施例1において、アクリル酸の量を30g、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート0.1g、アクリル酸に由来するカルボキシル基の中和のために用いた水酸化ナトリウムの量を12.5gとした以外は、実施例1と同様の操作、同手法で実施を行い、本発明の吸水性材料を得た。得られた吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。

[実施例3]

攪拌装置、温度計、還流装置、滴下ロート、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4口フラスコに、合成例2で得たポリコハク酸イミド10g、およびDMF10gを仕込み、約60℃で溶解させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート0.5gを加えたところ、発熱が認められた。その後、反応を30分間継続した後、水酸化ナトリウム2.1gを溶解した水溶液125gを加え、ポリコハク酸イミドの加水分解を行った。系内の温度を約35℃に冷却した後、1gのアルスターBを仕込んだ。

一方、100mlの三角フラスコ中で、アクリル酸25g、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート0.125g、チオカルコール20（ラウリルメルカプタン、花王株式会社製）0.04gを混合し、アクリル酸溶液の調整を行い、この混合液5gを4口フラスコに加え、残りを滴下ロートに移した。4口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド7.5mg、アスコルビン酸5mg、過酸化水素（35%）水溶液57

mg をそれぞれイオン交換水 1 g に溶解させ、この順番で上記水溶液に添加した（①第一工程）。10 分後、滴下ロート内のアクリル酸溶液の滴下を開始し、1 時間かけて滴下した。滴下が終了してから 1 時間後、再び、2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド 7.5 g、アスコルビン酸 5 mg、過酸化水素（35%）水溶液 57 mg をそれぞれイオン交換水 1 g に溶解させ、この順番で上記水溶液に添加し、約 60℃ に昇温しこの温度で 3 時間保った（①第二工程）。

次いで、ヘキサメチレンジアミン 2.4 g をイオン交換水 20 g に溶解させ添加し反応させた後、水酸化ナトリウム 10.4 g をイオン交換水 30 g に溶解させ添加し、アクリル酸に由来するカルボキシル基を中和した（①第三工程）。得られたゲル状物を真空乾燥機にて、110℃ で乾燥させた後、得られた乾燥固形物を粉砕し、本発明の吸水性材料を得た。得られた吸水性材料の特性評価結果を表 2 に示す。

[実施例 4]

攪拌装置、温度計、還流装置、滴下ロート、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 口フラスコに、合成例 2 で得たポリコハク酸イミド 5 g、および DMF 10 g を仕込み、約 60℃ で溶解させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 0.25 g を加えたところ、発熱が認められた。次いで、反応を 30 分間継続した後、系内の温度を約 35℃ に冷却し、 α 化デンプン 1 g を仕込んだ。4 口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド 7.5 mg、アスコルビン酸 5 mg、過酸化水素（35%）水溶液 57 mg をそれぞれイオン交換水 1 g に溶解させ、この順番で上記水溶液に添加した。系内の温度を約 60℃ に昇温し 3 時間保った（①第一工程）。この工程により得られた重合体に、アクリル酸 25 g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 25 mg を添加した。4 口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド 7.5 mg、アスコルビン酸 5 mg、過酸化水素（35%）水溶液 57 mg をそれぞれイオン交換水 1 g に溶解させ、この順番で添加した。系内の温度を再び約 60℃ に昇温し、この温度で 3 時間保った（①第二工程）。ヘキサメチレンジアミン 1.2 g をイオン交換水 20 g に溶解させ、上記水溶液に添加し反応させた後、水酸化ナトリウ

ム 10.4 g をイオン交換水 30 g に溶解させ添加し、アクリル酸に由来するカルボキシル基を中和した (①第三工程)。得られたゲル状物を真空乾燥機にて、110°C で乾燥させた後、得られた乾燥固形物を粉碎して本発明の吸水性材料を得た。得られた吸水性材料の特性評価結果を表 2 に示す。

[比較例 1]

攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 口フラスコに、 α 化デンプン 1 g、アクリル酸 25 g、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート 0.25 g、イオン交換水 150 g を仕込んだ。次いで、系内を窒素ガスで置換した後、2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド 7.5 mg、アスコルビン酸 5 mg、過酸化水素 (35%) 水溶液 57 mg をそれぞれイオン交換水 1 g に溶解させ、この順番で添加し反応を開始し、約 60°C で 3 時間保った (①第一工程)。反応後、水酸化ナトリウム 10.4 g をイオン交換水 30 g に溶解させ添加し、アクリル酸に由来するカルボキシル基を中和した (①第三工程)。得られたゲル状物を真空乾燥機にて、110°C で乾燥させた。得られた乾燥固形物を粉碎し、得られた粉碎物の特性評価結果を表 2 に示す。

なお、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の仕込み組成を表 1 に示す。

表 1

仕込み組成 (g)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ポリコハク酸イミド①		10	10	—	—	—
ポリコハク酸イミド②		—	—	10	5	—
①第一工程	DMF	20	20	10	10	—
	MCOEI	0.5	0.5	0.5	0.25	—
	NaOH	3.3	3.3	2.1	—	—
	イオン交換水	146.7	146.7	122.9	—	150.0
	α 化デンプン	1	1	1	1	1
	アクリル酸	25	30	25	—	25
	DPMA	0.25	0.1	0.125	—	0.25
	ラウリルメルカプタン	—	—	0.04	—	—
	ABAPHC	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
	アスコルビン酸	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
	35%過酸化水素水	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057
	イオン交換水	3	3	3	3	3
①第二工程	アクリル酸	—	—	—	25	—
	MBA A	—	—	—	0.025	—
	ABAPHC	—	—	0.0075	0.0075	—
	アスコルビン酸	—	—	0.005	0.005	—
	35%過酸化水素水	—	—	0.057	0.057	—
	イオン交換水	—	—	3	3	—
①第三工程	ヘキサメチレンジアミン 水溶液 (イオン交換水：20g)	2.4	2.4	2.4	1.2	—
	NaOH水溶液 (イオン交換水：30g)	10.4	12.5	10.4	10.4	10.4

ポリコハク酸イミド①；合成例1で得たポリコハク酸イミド(Mw

20,000)

ポリコハク酸イミド②；合成例2で得たポリコハク酸イミド(Mw 3,000)

MCOEI；2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート

DPMA；ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート

ABAPHC；2, 2-アゾビスアミノジプロパンジハイドロクロライド

MBA A；N, N'-メチレンビスアクリルアミド

表 2

	吸水倍率 (g/g)	
	イオン交換水	0.9%塩化ナトリウム水溶液
実施例 1	230	62
実施例 2	270	70
実施例 3	237	114
実施例 4	301	107
比較例 1	400	39

[実施例 5]

攪拌装置、温度計、還流装置、滴下ロート、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4口フラスコに、シクロヘキサン121gを加え、これにソルビタンモノステアレート0.9gを添加して、攪拌しながら50℃に昇温して溶解した。その後、フラスコの内容物を30℃に冷却した。

一方、500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ、水酸化ナトリウム12.5gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液91.8gを滴下してアクリル酸の75モル%を中和した。この液にN, N'-メチレンビスアクリルアミド21mgを添加し、さらに過硫酸カリウム0.104g、次亜リン酸ナトリウム・1水和物0.0426gを加えて溶解した。次いで、上述のようにして得られた重合開始剤および架橋剤を含有する中和度が75モル%の部分中和したアクリル酸塩水溶液を、上述の円筒型丸底フラスコの内容物中に加

え、界面活性剤を含むシクロヘキサン溶液に分散させると共に、系内を窒素で十分に置換した。その後、加熱昇温し、浴温を70℃に設定してこの温度で3時間保持し、重合反応を行なった（以下②第一工程という）。この工程により得られた重合物含有スラリー液を20℃になるまで冷却した。

一方、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した別の500mlの4口フラスコに、合成例2で得たポリコハク酸イミド7g、およびDMF10gを仕込み、約60℃で溶解させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート0.35gを加えたところ、発熱が認められた。次いで、反応を30分間継続した後、水酸化ナトリウム1.44gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液10gを加え、ポリコハク酸イミドの加水分解を行った（以下②第二工程という）。得られた水溶液に、上述の方法に従ってアクリル酸水溶液5gから中和度が75モル%の部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液20.3gを調製し、上記の水溶液に添加した。更に、過硫酸カリウム1.73mg、N,N'-メチレンビスアクリルアミド21mg、次亜リン酸ナトリウム・1水和物7.1mgを加えて溶解した。こうして得られたモノマー水溶液を滴下ロートに移し、20℃に保持した重合物スラリー液に30分間かけてゆっくりと滴下した。その後、フラスコ内を十分に窒素置換し、その内容物を70℃まで昇温してこの温度で3時間保持し、重合反応を行なった（以下②第三工程という）。次いで、減圧下、シクロヘキサンと水を除去した。こうして得られたゲル状粒子である本発明の吸水性材料の特性評価結果を表4に示す。

[比較例2]

攪拌装置、温度計、還流装置、滴下ロート、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4口フラスコに、シクロヘキサン121gを加え、これにソルビタンモノステアレート0.9gを添加して、攪拌しながら50℃に昇温して溶解した。その後、フラスコの内容物を30℃に冷却した。一方、500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ、水酸化ナトリウム12.5gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液91.8gを滴下して、アクリル酸を中和し、中和度が75モル%の部分中和したアクリル酸水溶液を得た。この液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド21mgを添加し、更に、過硫酸カリウム0.

104 g、次亜リン酸ナトリウム・1水和物0.0426 gを加えて溶解した。次に、上述のようにして得られた重合開始剤および架橋剤を含有する75モル%の部分中和アクリル酸塩水溶液を上述の円筒型丸底フラスコの内容物中に加え、界面活性剤を含むシクロヘキサン溶液に分散させると共に、系内を窒素で十分に置換した。その後、加熱昇温し、浴温を70℃に設定してこの温度で3時間保持し、重合反応を行なった(②第一工程)。

一方、100ml三角フラスコに上述の方法に従い、アクリル酸水溶液5 gから中和度が75モル%の部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液20.3 gを調製し添加した。更に、過硫酸カリウム1.73 mg、N, N'-メチレンビスアクリルアミド21 mg、次亜リン酸ナトリウム・1水和物7.1 mgを加えて溶解した。こうして得られたモノマー水溶液を滴下ロートに移し、20℃に保持した重合物スラリー液にゆっくりと滴下し、当該混合水溶液を30分かけて重合物に加えた。その後、フラスコ内を窒素で充分置換し、その内容物を70℃まで昇温して3時間保持し、第2段階目の重合反応を行なった(②第三工程)。次いで、減圧下、シクロヘキサンと水を除去した。こうして得られたゲル状粒子である本発明の吸水性材料の特性評価結果を表4に示す。

なお、実施例5及び比較例2の仕込み組成を表3に示す。

32
表 3

仕込み組成 (g)		実施例 5	比較例 2
②第一工程	シクロヘキサン	121	121
	ソルビタンモノステアレート	0.9	0.9
	アクリル酸	30	30
	NaOH	12.5	12.5
	イオン交換水	79.3	79.3
	MBAA	0.021	0.021
	過硫酸カリウム	0.104	0.104
	次亜リン酸ナトリウム・1水和物	0.0426	0.0426
②第二工程	ポリコハク酸イミド②	7	—
	DMF	10	—
	MCOEI	0.35	—
	NaOH	1.44	—
	イオン交換水	8.56	—
②第三工程	75 モル%部分中和アクリル酸ナトリウム	20.3	20.3
	— 過硫酸カリウム	0.00173	0.00173
	MBAA	0.021	0.021
	次亜リン酸ナトリウム・1水和物	0.0071	0.0071

MBAA ; N, N' -メチレンビスアクリルアミド

ポリコハク酸イミド② ; 参考例 2 で得たポリコハク酸イミド (Mw 3,000)

MCOEI ; 2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート

表 4

	吸水倍率 (g / g)	
	イオン交換水	0.9%塩化ナトリウム水溶液
実施例 5	6 1 5	1 3 5
比較例 2	6 7 6	6 7

〔実施例 6〕

攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 口フラスコに、水酸化ナトリウム 20.6 g を溶解した水溶液 75 g を加えた後、合成例 2 で得たポリコハク酸イミドの粉末 50 g を添加することによりポリコハク酸イミドの水溶液を得た。次いで、温度を 90℃ に昇温した後、この温度でグリシジルメタクリレート 5.0 g を加え、1 時間反応を行うことにより、メタクリロイル基を導入したポリコハク酸イミドの加水分解物を含有する水溶液を得た。

100 ml の三角フラスコに、DK エステル F-160 [HLB=16 のショ糖脂肪酸エステル、第一工業製薬 (株) 製] 0.75 g を秤量し、シクロヘキサン 29 g を加え、50℃ に昇温して溶解した。これを上述の操作で得られた水溶液 7.7 g を加えて攪拌することにより、メタクリロイル基を導入したポリコハク酸イミドの加水分解水溶液の分散溶液を得た (以下③第一工程という)。

これとは別に、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 口フラスコに、シクロヘキサン 164 g を加え、これに DK エステル F-90 0.75 g を添加して攪拌しながら 50℃ に昇温して溶解した。その後、フラスコの内容物を 30℃ に冷却した。一方、500 ml の三角フラスコにスルホエチルメタクリル酸ナトリウム 18.4 g を加えた。次いで、この液にアクリルアミド 18.4 g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 3.9 g を添加し、更に過硫酸アンモニウム 0.05 g を加えて溶解した。次に、上述のようにして得られた、重合開始剤及び架橋剤を含有するスルホエチルメタクリル酸ナトリウムとアクリルアミドを主成分とする水溶液を円筒型丸底フラスコの内容物中に加え、界面活性剤を含むシロキサン溶液に、攪拌速度 300 rpm で

分散させると共に系内を窒素で十分に置換した。その後加熱昇温し、重合反応を開始した。暫くした後、発熱が起こり、発熱がピークに達した5分後に、先に得られたメタクリロイル基を導入したポリコハク酸イミドの加水分解物の水溶液の分散溶液を一括添加した。以後60～65℃で3時間保持した。反応終了後、4つ口フラスコに水分取計を装着し、系内の温度を70～80℃に上昇させることにより、水の共沸脱水を行った。系内における水の量が仕込み固形分に対して35%になるまで共沸脱水を行った後、系内の温度を40℃付近まで冷却し、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて湿潤ポリマーから減圧乾燥により水を除去し、ゲル状粒子である本発明の吸水性材料を得た（以下③第二工程という）。この吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

〔比較例3〕

攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4口フラスコに、シクロヘキサン164gを加え、これにDKエステルF-900.75gを添加して攪拌しながら、50℃に昇温し溶解した。その後、フラスコの内容物を30℃に冷却した。一方、500mlの三角フラスコにスルホエチルメタクリル酸ナトリウム18.4gを加えた。この液にアクリルアミド18.4g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド3.9mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。次に、上述のようにして得られた、重合開始剤及び架橋剤を含有するスルホエチルメタクリル酸ナトリウムとアクリルアミドを主成分とする水溶液を上述の円筒型丸底フラスコの内容物中に加え、界面活性剤を含むシロキサン溶液に、攪拌速度300rpmで分散させると共に系内を窒素で充分置換した。その後、加熱昇温し、重合反応を開始した。以後60～65℃で3時間保持した。反応終了後、4つ口フラスコに水分取計を装着し、系内の温度を70～80℃に上昇されることにより、水の共沸脱水を行った。系内における水の量が仕込み固形分に対し35%になるまで共沸脱水を行った後、系内の温度を40℃付近まで冷却し、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて湿潤ポリマーから減圧乾燥により水を除去し、ゲル状粒子である本発明の吸水性材料を得た（③第二工程）。この吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

[実施例 7]

500mlの三角フラスコに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸16.5gを加え、外部より冷却しつつ水酸化ナトリウム1.9gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液78.4gを添加することにより、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の60%を中和した。この液にアクリルアミド14.7g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド23.1mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。上述のようにして得られた、重合開始剤及び架橋剤を含む2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とそのソーダ塩、およびアクリルアミドを主成分とする水溶液を使用した以外は実施例6と同様の操作を行い、ゲル状粒子である本発明の吸水性材料を得た。この吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

[実施例 8]

500mlの三角フラスコに実施例7で得られた重合粒子30gを秤量し、そこへアセトン1.2g、イオン交換水2.1g、グリシジルメタクリレート0.09g、過硫酸アンモニウム0.09gからなる混合溶液と、200CF[親水性シリカ、日本アエロジル株式会社製]0.3gを均一散布した。湿潤ポリマーを108℃で1時間減圧乾燥することにより重合体の表面架橋処理を行った(以下③第三工程という)。得られた吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

[比較例 4]

実施例7と同様の操作を行い、重合開始剤及び架橋剤を含む2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とそのソーダ塩、およびアクリルアミドを主成分とする水溶液を調製し、比較例3と同様の操作を行い、ゲル状粒子である本発明の吸水性材料を得た。この吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

[比較例 5]

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500gにポリエチレングリコールジアクリレート4.4gを溶解し、窒素ガスで脱気後、過硫酸ナトリウム2.4gと1-アスコルビン酸0.12gを添加し重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル状粒子をさらに細化し、150℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状粒子の含水量が5%以下なるまで乾燥を行った。乾燥物

をロールグラニュレーターで粉碎した後、ASTM20メッシュ金網通過物を分取して、不定形破碎状の吸水性ポリマーを得た。

この吸水性ポリマー100部に対し、ポリアスパラギン酸ナトリウム（分子量10000）1部および水5部からなる水性液を添加混合し、吸水剤組成物を得た。この吸水性材料の特性評価結果を表6に示す。

なお、実施例6～8及び比較例3及び4の仕込み組成を表5に示す。

表 5

仕込み組成 (g)		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
③第一工程	ポリコハク酸イ ミド②	3	3	3	—	—
	GMA	0.3	0.3	0.3	—	—
	NaOH	1.2	1.2	1.2	—	—
	イオン交換水	3.2	3.2	3.2	—	—
	シヨ糖エステル F-160 (HLB=16)	0.75	0.75	0.75	—	—
	シクロヘキサン	20	20	20	—	20
③第二工程	シヨ糖エステル F-90 (HLB=9)	0.75	0.75	0.75	—	—
	シクロヘキサン	164	164	164	—	—
	スルホメチルメ タクリレートNa	18.4	—	—	18.4	—
	AMPS	—	16.5	16.5	16.5	—
	アクリルアミド	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
	NaOH	—	1.9	1.9	—	8.3
	イオン交換水	80.9	76.5	76.5	80.9	76.5
	MBA A	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039
	APS	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
③第三工程	GMA	—	—	0.09	—	—
	APS	—	—	0.09	—	—
	イオン交換水	—	—	2.1	—	—
	アセトン	—	—	1.2	—	—
	親水性シリカ 200CF	—	—	0.3	—	—

GMA ; グリシジルメタクリレート

AMPS ; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

MBA A ; N, N' -メチレンビスアクリルアミド

APS ; 過硫酸アンモニウム

ポリコハク酸イミド② ; 参考例 2 で得たポリコハク酸イミド (Mw 3,000)

表 6

	吸水倍率 (g/g)			吸水速度 (秒)	ゲル強度 (g/cm ²)
	イオン交換水	0.9%NaCl 水溶液	人口海水		
実施例 6	7 1 5	1 2 1	5 5	1 2 0	2 . 4
実施例 7	5 2 0	4 9	3 0	6 4	6 . 0
実施例 8	4 9 0	4 5	2 8	5 5	1 2 . 0
比較例 3	5 8 7	9 8	4 7	1 9 5	2 . 4
比較例 4	4 4 0	4 1	2 7	9 5	6 . 0
比較例 5	、 3 8 0	3 7	3	2 5 7	1 . 2

上記表 6 から、本発明の吸水性材料は、比較例の吸水性材料に比べ、ゲル強度が同じとき、イオン交換水、0.9%NaCl 水溶液及び人工海水における吸水倍率、及び吸水速度が高く、吸水性能が向上していることがわかる。

産業上の利用可能性

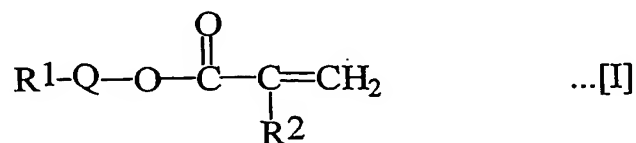
本発明の吸水性材料は、従来の吸水性材料と比較して、多糖類を共重合成分とする共重合体を用いることにより、海水、塩化カルシウム潮解水溶液、血液、体液（尿、汗）等の高濃度の含塩溶液に対する吸水性が高く、またスルホン酸基含有エチレン性不飽和二重結合を有する単量体を使用することにより、純水や低イオン水等の吸水倍率、吸水速度を損なうことなく、含塩溶液に対しても吸水性を改善することができる。このため、止水材、土木、農園芸用使い捨ての衛生材料

製品や家庭用品等の吸水性材料としてとして幅広く利用可能である。

また本発明の吸収性物品は、尿や体液の吸収性、尿漏れ防止効果に優れ、幼児用、大人用、あるいは失禁者用の使い捨ておむつ、又は生理用ナプキン等に有用である。

請求の範囲

1. 分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）とエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）との共重合体からなる吸水性材料。
2. エチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）が、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸のアンモニウム塩及び（メタ）アクリル酸のアミド化物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の吸水性材料。
3. エチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体（B）が、分子内にエチレン性不飽和二重結合、及びスルホン酸基および／又はスルホン酸塩基を有する単量体である請求の範囲第1項記載の吸水性材料。
4. 分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸（A）が、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さない無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）と、分子内にエチレン性不飽和二重結合及び該無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）と反応性のある官能基を有する化合物（A-2）との反応生成物である請求の範囲第1項記載の吸水性材料。
5. 共重合体が、ゲル粒子である請求の範囲第1項記載の吸水性材料。
6. 分子内にエチレン性不飽和二重結合及び無水ポリ酸性アミノ酸（A-1）と反応性のある官能基を有する化合物（A-2）が、下記一般式〔I〕で表される化合物である請求の範囲第4項記載の吸水性材料。



（但し、R¹はアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イミノ基、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基、Qは炭素原子数1～10のアルキレン基、R²は水素または炭素原子数が1～4のアルキル基である）

7. 分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さない無水ポリ酸性アミノ酸（A

ー 1) が、ポリコハク酸イミドである請求の範囲第 4 項記載の吸水性材料。

8. 分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) が、その一部又は全部を加水分解させたものである請求の範囲第 1 項記載の吸水性材料。

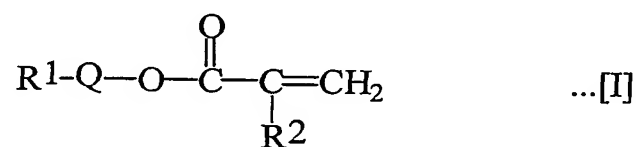
9. 生理食塩水の吸水倍率が、 10 g/g 以上である請求の範囲第 1 項記載の吸水性材料。

10. 分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和二重結合を有する水溶性単量体 (B) と多糖類 (C) との共重合体からなる吸水性材料。

11. 分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) が、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さない無水ポリ酸性アミノ酸 (A-1) と、分子内にエチレン性不飽和二重結合及び該無水ポリ酸性アミノ酸 (A-1) と反応性のある官能基を有する化合物 (A-2) との反応生成物である請求の範囲第 10 項に記載の吸水性材料。

12. 共重合体が、ゲル粒子である請求の範囲第 10 項に記載の吸水性材料。

13. 分子内にエチレン性不飽和二重結合及び無水ポリ酸性アミノ酸 (A-1) と反応性のある官能基を有する化合物 (B) が、下記一般式 [I] で表される化合物である請求の範囲第 11 項記載の吸水性材料。



(但し、 R^1 はアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イミノ基、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基、Q は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基、 R^2 は水素または炭素原子数が 1 ~ 4 のアルキル基である)

14. 分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さない無水ポリ酸性アミノ酸 (A-1) が、ポリコハク酸イミドである請求の範囲第 11 項記載の吸水性材料。

15. 分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) が、その一部又は全部を加水分解させたものである請求の範

図第 10 項記載の吸水性材料。

16. 生理食塩水の吸水倍率が、 10 g/g 以上である請求の範囲第 1 項又は第 10 項記載の吸水性材料。

17. 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、吸収性材料と繊維材料とを含む吸収体を配置してなる吸収性物品において、前記吸水性材料が分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) と水溶性エチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (B) との共重合体からなる吸水性材料であることを特徴とする吸収性物品。

18. 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、吸収性材料と繊維材料とを含む吸収体を配置してなる吸収性物品において、前記吸水性材料が分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) と水溶性エチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (B) と多糖類 (C) との共重合体からなる吸水性材料であることを特徴とする吸収性物品。

19. 共重合体が、ゲル粒子である請求の範囲第 17 項記載の吸収性物品。

20. 共重合体が、ゲル粒子である請求の範囲第 18 項記載の吸収性物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F290/14, A61F13/53,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F290/00-290/14, A61F13/15-13/84,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2000-290370 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none)	1-20
P, A	JP 2000-281915 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 2000-63511 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims & JP 11-60729 A	1-20
A	JP 11-158266 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 10-298282 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2001 (23.10.01)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/14, A61F13/53

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/00-290/14, A61F13/15-13/84,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2000-290370 A (大日本インキ化学工業株式会社) 17. 10月. 2000 (17. 10. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
P, A	JP 2000-281915 A (大日本インキ化学工業株式会社) 10. 10月. 2000 (10. 10. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-63511 A (三井化学株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00), 特許請求の範囲	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& J P 11-60729 A	
A	J P 11-158266 A (三井化学株式会社) 15. 6月. 1999 (15. 06. 99) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 10-298282 A (株式会社日本触媒) 10. 11月. 1998 (10. 11. 98) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20